

DERWENT-ACC-NO: 1992-346560

DERWENT-WEEK: 199242

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ionising radiation sensitive, negative-type resist with
high sensitivity - including one monomolecular layer
contg. acid generating agent, a crosslinking agent and a
novolak resin site

PATENT-ASSIGNEE: DAINIPPON PRINTING CO LTD[NIPQ]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0001523 (January 10, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 04253059 A	September 8, 1992	N/A	009 G03F
007/038			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04253059A	N/A	1991JP-0001523	January 10, 1991

INT-CL (IPC): B05D007/24, G03F007/004 , G03F007/022 , G03F007/038 ,
G03F007/16 , H01L021/027

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04253059A

BASIC-ABSTRACT:

Resists is made by forming a chemical amplification type-resist by the LB
method.

Pref. in the resist, one monomolecular layer contains three amphipathic cpds.
an acid generating agent, a crosslinking agent and a novolak resin site(s).
The contents of the layer are pref. 1-10% of the acid generating agent and

10-50% of the crosslinking agent. The lamination of the LB layers is by the perpendicular immersion or the horizontal adhesion method.

The monomolecular layer is typically made by dissolving the three constituents in an organic solvent such as chloroform and extending on underlayer, water-coptg. metal ions such as Ca, Cd and/or Ba ions to form a ternary layer under a surface pressure of 5-50 mN/m.

USE/ADVANTAGE - The method provide a thin film with individual constituents of the resist controlled on a molecular scale, resulting in high sensitivity, resolution and dry etching resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: IONISE RADIATE SENSITIVE NEGATIVE TYPE RESIST
HIGH SENSITIVE ONE
MONOMOLECULAR LAYER CONTAIN ACID GENERATE AGENT
CROSSLINK AGENT
NOVOLAK RESIN SITE

ADDL-INDEXING-TERMS:
LANGMUIR BLODGETT CHEMICAL AMPLIFICATION

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P42 P84 U11

CPI-CODES: A05-C01B; A08-D01; A12-L02; G06-D04; G06-F03C;
G06-F03D; L04-C06B;

EPI-CODES: U11-A06A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0273U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:
Key Serials: 0211 0212 0231 1277 1995 2009 2020 2198 2201 2285 2318 2427
2507
2654 2718 3295
Multipunch Codes: 014 04- 140 231 236 246 316 332 341 359 398 42- 431 473
477
524 54& 575 596 658 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-154041

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-264354

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-253059

(43) 公開日 平成4年(1992)9月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5	7124-2H		
B 0 5 D 7/24	3 0 1 T	8616-4D		
G 0 3 F 7/004	5 0 3	7124-2H		
	5 0 4	7124-2H		
		7352-4M		
			H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求 未請求	請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-1523

(22) 出願日 平成3年(1991)1月10日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 栗原正彰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大

日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

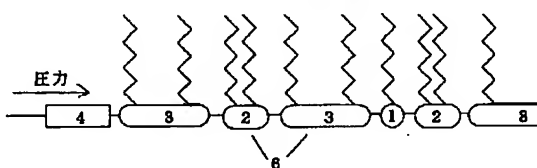
(54) 【発明の名称】 電離放射線感応ネガ型レジスト

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 L B法によって高感度、高解像度、ドライエッチング耐性のある電離放射線感応ネガ型レジストを得る。

【構成】 酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂に、疎水性基あるいは親水性基を結合することによって得られた3種類の両親媒性化合物1, 2, 3が1単位分子膜中に含まれる膜をL B法によって形成した電離放射線感応ネガ型レジスト。

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】化学増幅型のレジストをLB法によって成膜したことを特徴とする電離放射線感応ネガ型レジスト。

【請求項2】酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂部位をそれぞれ有する3種類の両親媒性化合物が、1単分子膜に含まれることを特徴とする請求項1記載の電離放射線感応ネガ型レジスト。

【請求項3】単分子膜中に酸発生剤を1%ないし10%、架橋剤を10%ないし50%含むことを特徴とする請求項2記載の電離放射線感応ネガ型レジスト。

【請求項4】LB膜の累積方法が垂直浸漬法であることを特徴とする請求項1または2記載の電離放射線感応ネガ型レジスト。

【請求項5】LB膜の累積方法が水平付着法であることを特徴とする請求項1または2記載の電離放射線感応ネガ型レジスト。3.

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はLSI、超LSI等の高密度集積回路の製造に係り、特に微細なパターンを高精度に形成する際の高感度、高解像度のレジストに関する。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI、超LSI等の半導体集積回路は、シリコンウエハ等の基板上にレジストを塗布し、ステッパー等により所望のパターンを露光した後、現像、エッチング等のいわゆるリソグラフィー工程を繰り返すことにより製造されている。

【0003】このようなリソグラフィー工程に使用されるレジストは、半導体集積回路の高性能化、高集積化に伴ってますます高精度化が要求される傾向にあり、例えば代表的なLSIであるDRAMを例にとると、描かれている線幅は1MビットDRAMで1.2 μ m、4MビットDRAMで0.8 μ m、16MビットDRAMで0.35 μ mと、ますます微細化している。

【0004】従来のフォトリソグラフィー工程では紫外線を用いて回路パターンを露光していたが、回路の線幅が微細化すると、紫外線の波長が問題となり精度のよい露光が困難となるために、紫外線に代わり電子線などの波長の短い電離放射線が用いられるようになり、波長の短い電離放射線に対応した様々なレジストが活発に研究されている。

【0005】一般に高エネルギーの線源を用いる超微細リソグラフィーに使用するレジスト材料には次のような特性が要求される。

- (イ) 高感度であること。
- (ロ) 高解像度であること。
- (ハ) 均質な薄膜の形成が可能であること。
- (ニ) 高密度の微細パターン化に必須のドライエッチ

グを適用するため耐エッチング性に優れること。

(ホ) 現像性が優れること。

従来、上述した目的で用いるレジストとしては、数多くのものが開発されており、これらは、電離放射線の照射によって高分子の主鎖が切断されて照射部が可溶化するポジ型と、電離放射線の照射によって架橋反応を起こし照射部が不溶化するネガ型とに分類される。

【0006】これらのうち、ポジ型は、一般に現像液の適性範囲が狭く、また耐ドライエッチング性が弱いという欠点を有している。これに対し、ネガ型レジストは、これらの点において、ポジ型よりは優れているものが多い。従来、開発されているネガ型レジストにはCMS（クロロメチル化ポリスチレン）、PGMA（ポリグリシジルメタクリレート）等がある。このレジストは、側鎖にエポキシ基の様な重合官能基を有するというものである。

【0007】また、最近、酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の三成分からなる化学増幅型のネガ型のレジストが開発された。このレジストは電離放射線の照射により酸発生剤から例えばハロゲン酸のような酸が発生し、それが架橋反応の酸触媒として作用するため、高感度、高解像度が得られることが知られている。また、ノボラック樹脂が主成分なのでドライエッチング耐性にも優れている。

【0008】また、基板上にレジストの薄膜を形成する方法は、レジストを基板の中央部に滴下し、所定の回転速度でウエハを回転し基板上に薄膜を形成するスピンコーティングによってなされてきたが、近年、再び注目をあびてきた薄膜形成方法であるラングミュア・プロジェクト法（以下LB法と称す）がレジストの塗布に使用されるようになってきている。

【0009】LB法は、

- (1) 分子オーダーの有機超薄膜が得られる。
- (2) 分子配向及び分子配列の制御が可能であること。
- (3) 容易に異なる分子を交互に並べたヘテロ膜が可能であること。
- (4) 常温、常圧で成膜できること。

などの特徴を有している。

【0010】この様な利点から ω -トリコセン酸、 α -オクタデシルアクリル酸等のラングミュア・プロジェクト膜（以下LB膜と称す）によるネガ型レジストの評価が活発になされてきた。例えば、 ω -トリコセン酸のLB膜の解像度は0.06 μ m、感度は50 μ C/cm²である（A. Barraud et al, Thin Solid Films, 68, p91 (1980)）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂の三成分からなる化学増幅型のネガ型レジストは、電離放射線の照射により酸発生剤からハロゲン酸のような酸が発生し、その酸が架橋反応の触媒と

して作用するため、高感度で知られている。しかしながら、その解像度は、将来256メガビット、1ギガビットのDRAMを製造するためにはまだまだ満足の行くものではなかった。

【0012】またスピコーティングでは、厳密に一定な厚さのレジスト膜を得ることが難しく、パターン線の幅の面内でのばらつきが問題となっている。

【0013】これまで数多くのLB膜レジストが研究されてきたが、重合官能基は二重結合のようなものに限られていたのが感度及びドライエッチング耐性の不足の問題から実用性には乏しかった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した、従来のレジストが有する問題点を鑑みてなされたものであり、高感度、高解像度のネガ型レジストを提供することを目的とする。本発明者らは、超微細リソグラフィーを可能とするレジストを得るべく研究した結果、化学増幅型レジストに含まれる酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の各部位を有する3種類の両親媒性化合物からなるLB膜を構築し、従来よりも高感度、高解像度、ドライエッチング耐性に優れたネガ型レジストを製造できることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成させたものである。

【0015】従来の三成分系の化学増幅型のネガ型レジストの塗膜はスピコーティングでなされていたため、その分子配列は、ランダムであった。つまり、酸発生剤、架橋剤及びノボラック樹脂の分子配列や分子相互の距離を制御することは難しく、そのため反応効率は低かった。しかしながら、このレジストをLB膜中に組み込めば、その分子配列を制御することが可能である。つまり、同一平面内に酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂が存在するので、架橋化反応の効率がよく、また、分子オーダーで均一な膜が得られるので面内での寸法ばらつきも少なくなり、超高感度、超高解像度のレジストを得ることができる。また、主成分がノボラック樹脂であるのでドライエッチング耐性にも優れている。

【0016】以下、本発明のネガ型レジストについて図面を参照して説明する。酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂からなる試料をクロロホルムなどの有機溶媒に溶かし、水温0℃ないし50℃の純水あるいはカルシウム、カドミウム、バリウム等の金属イオンを含む下層水上に展開し、図1に示されるような酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の三成分から成る単分子膜を表面圧5mN/mないし50mN/mで形成される。

【0017】単分子膜はオルトジアゾナフトキノン等の酸発生剤の両親媒性化合物2、メラミン等の架橋剤の両親媒性化合物2、ノボラック樹脂等の両親媒性化合物3から構成されており、隔壁4によって区画した水面上に形成される。これらの各両親媒性化合物は炭素数6ないし30個の飽和あるいは不飽和炭化水素である疎水基5

を有するとともに、スルホン酸、アルコール、エステル、カルボン酸、アミン、アンモニウム等の親水基を有する機能部位6から構成されており、レジスト中の各成分の混合割合は、酸発生剤のモル比は1%ないし10%、架橋剤は10%ないし50%である。

【0018】レジストを金属クロムの膜等を形成した基板上に図2に示されるような垂直浸漬法あるいは図3に示すような水平付着法によって累積膜(LB膜)を作製する。

10 【0019】垂直浸漬法について説明すると、図2(A)ないし(C)に示す方法は、疎水基5と親水基6からなる単分子膜を形成した下層水8の表面にピストン圧を付加した状態でステアリン酸鉄等で疎水化処理した基板7を液面に垂直に浸漬し、単分子膜が、疎水基5の面を基板に向けて移し取られる。また引き上げ時には膜は移し取られない。このように下降時のみに形成される膜をX膜という。図2(D)ないし(F)に示すような浸漬時、引き上げ時の両行程で膜が移し取られる膜をY膜という。また図2(G)ないし(I)に示すように浸漬時には膜が移し取られず、引き上げ時のみに移し取られた膜をZ膜という。

【0020】また、水平付着方法について説明すると、第1隔壁9によって区画した水面上に形成した単分子膜にピストン圧を加えて、単分子膜に基板7を水平に接触して疎水基5を基板面に付着(J)させた後に、基板の第1隔壁と接触する部分とは反対の部分に第2隔壁10を移動して基板を引き上げる(K)。次いで、(J)ないし(L)の操作を繰り返して所定の膜厚の累積膜を形成する(M)方法である。

30 【0021】以上のような累積方法によって、厚さ0.1μmないし2.0μm程度のレジスト膜を設けた後に、レジストの加熱乾燥処理を行う。

【0022】レジストの加熱乾燥処理は、80℃ないし150℃で20分ないし60分間行うが、処理温度および処理時間は使用材料によって適宜選択することができる。図4は、電離放射線の照射によって酸が発生して架橋反応が起こる様子を示したものであるが、電離放射線11の照射により酸発生剤12から酸が生じ、この酸が酸触媒として作用し、あらかじめ混合しておいた架橋剤13とノボラック樹脂14が架橋反応する。照射部分と未照射部分で現像液に対する溶解度の差が生じるので、露光した基板をクロロホルム、アセトン、エタノール等の有機現像液で処理すると、未照射部分を選択的に溶解することが可能となり、様々なパターンを形成することができる。

【0023】

【作用】本発明では、化学増幅ネガ型レジストをLB法により成膜しているため、高精度のパターン描画が可能であり、ドライエッチング耐性にも優れており、また均一な膜が得られるので、最近のLSI、超LSIの高集

積化に伴って、ますます高まる高感度、高解像度、ドライエッチング耐性に関する要求に十分に答える特性の優れたレジストが得られる。

【0024】

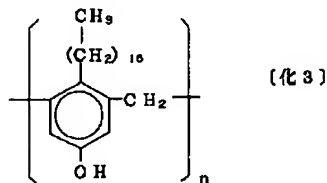
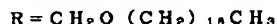
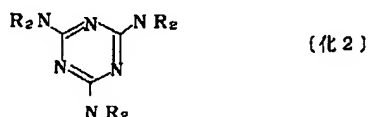
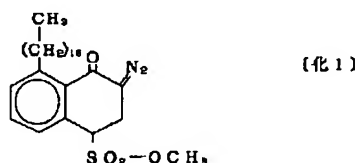
【実施例】以下に本発明の実施例を示して更に詳細に説明する。

実施例1

酸発生剤として〔化1〕で示すナフトキノンジアジド誘導体の両親媒性化合物を使用し、また〔化2〕で示すメラミンの両親媒性化合物を架橋剤とし、〔化3〕で示すノボラック樹脂の両親媒性化合物を使用した。

【0025】

〔化1〕



【0026】これらの化合物をクロロホルムにそれぞれ1:10:10のモル比（モノマーユニット当り）で混合しレジスト溶液を得た。このレジスト溶液を水面上に展開し、表面圧30mN/mで単分子膜を形成させた。得られた単分子膜を垂直浸漬法により、クロム基板上にY膜で200層累積した。

【0027】得られたレジスト膜を120℃で30分間プリバークした。次にこのレジスト膜にビーム径0.25μm、エネルギー10keVの電子線を照射した。露光量を変化させて照射を行った後、これをクロロホルムに2分間浸して現像し、更にエタノールでリンスすることにより照射部分を不溶化させた。感度は、1μmC/cm²、解像度は、0.05μmの線幅のパターンが形

成できた。

【0028】比較例1

本発明のレジストの製造に使用する、酸発生剤およびノボラック樹脂の両親媒性化合物では置換基として炭素原子数が6個ないし30個のアルキル基を有しているもので、粘性が大きく従来のスピコートによって均一な厚さの膜を形成することが困難であるので、代表的な化学増幅型レジストであるシブレイ社のSAL-601をスピコートによって作製し、実施例と同様に露光および現像を行ったところ、レジストの感度は10μmC/cm²であり、解像度は、0.2μmであった。

【0029】比較例2

実施例と同様の方法によってωトリコセン酸からなるLB膜のレジストを形成し、現像したところ解像度は0.06μmであり、感度は50μmC/cm²であった。

【0030】

【発明の効果】本発明のLB法によって形成した化学増幅型レジスト膜は、化学増幅型レジストを構成する各成分を分子オーダーで制御した薄膜であるので、高感度、高解像度、高ドライエッチング耐性を有するレジストが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂の両親媒性化合物から成る単分子膜を示す。

【図2】垂直付着方法によるLB膜の累積方法を示す。

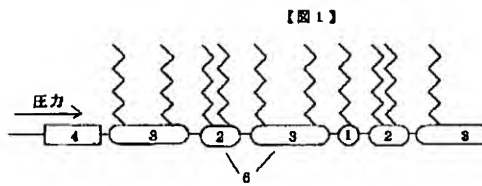
【図3】水平付着方法によるLB膜の累積方法を示す。

【図4】化学増幅型レジストの反応機構を示す。

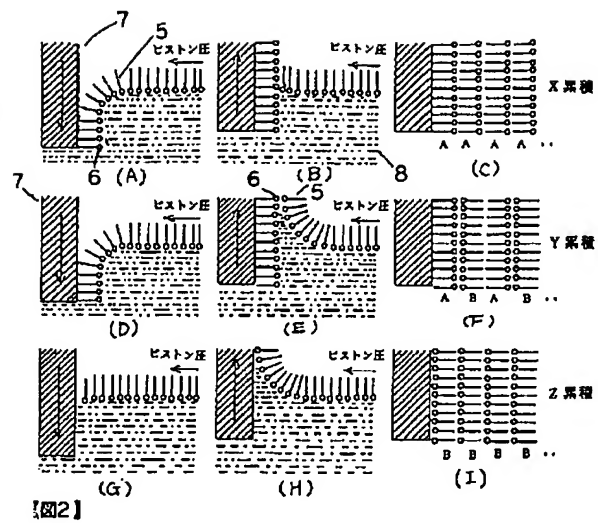
【符号の説明】

- 1・・・酸発生剤の両親媒性化合物
- 2・・・架橋剤の両親媒性化合物
- 3・・・ノボラック樹脂の両親媒性化合物
- 4・・・隔壁
- 5・・・疎水基
- 6・・・親水基
- 7・・・基板
- 8・・・下層水
- 9・・・第1隔壁
- 10・・・第2隔壁
- 11・・・電離放射線
- 12・・・酸発生剤
- 13・・・架橋剤
- 14・・・ノボラック樹脂

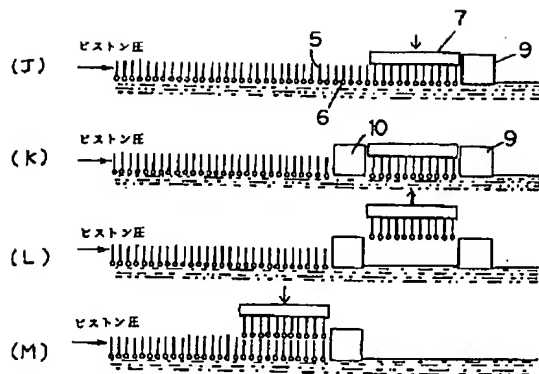
【図1】



【図2】

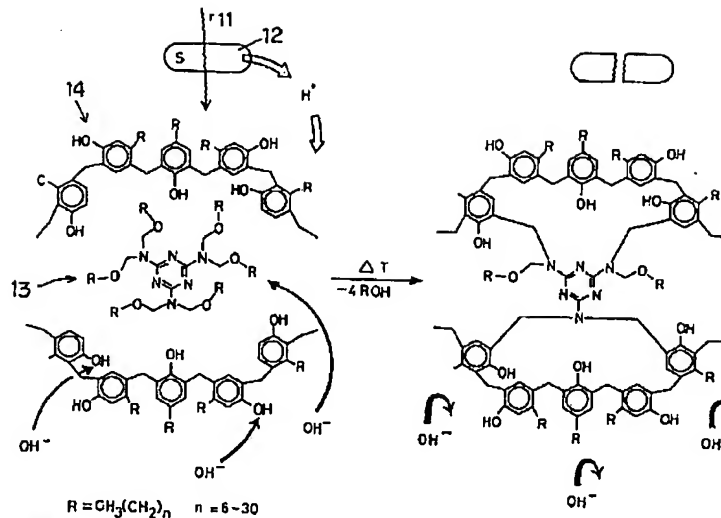


【図3】



【図3】

【図4】



【図4】

【手続補正書】

【提出日】平成4年3月18日

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】LB膜の累積方法が水平付着法であることを特徴とする請求項1または2記載の電離放射線感応ネガ型レジスト。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はLSI、超LSI等の高密度集積回路の製造に係り、特に微細なパターンを高精度に形成する際の高感度、高解像度のレジストに関する。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI、超LSI等の半導体集積回路は、シリコンウエハ等の基板上にレジストを塗布し、ステッパー等により所望のパターンを露光した後、現像、エッチング等のいわゆるリソグラフィ工程を繰り返すことにより製造されている。

【0003】このようなリソグラフィ工程に使用され

るレジストは、半導体集積回路の高性能化、高集積化に伴ってますます高精度化が要求される傾向にあり、例えば代表的なLSIであるDRAMを例にとると、描かれている線幅は1MビットDRAMで1.2μm、4MビットDRAMで0.8μm、16MビットDRAMで0.35μmと、ますます微細化している。

【0004】従来のフォトリソグラフィ工程では紫外線を用いて回路パターンを露光していたが、回路の線幅が微細化すると、紫外線の波長が問題となり精度のよい露光が困難となるために、紫外線に代わり電子線などの波長の短い電離放射線が用いられるようになり、波長の短い電離放射線に対応した様々なレジストが活発に研究されている。

【0005】一般に高エネルギーの線源を用いる超微細リソグラフィに使用するレジスト材料には次のような特性が要求される。

(イ) 高感度であること。

(ロ) 高解像度であること。

(ハ) 均質な薄膜の形成が可能であること。

(ニ) 高密度の微細パターン化に必須のドライエッチングを適用するため耐エッチング性に優れること。

(ホ) 現像性が優れること。

従来、上述した目的で用いるレジストとしては、数多くのものが開発されており、これらは、電離放射線の照射によって高分子の主鎖が切断されて照射部が可溶化するポジ型と、電離放射線の照射によって架橋反応を起こし照射部が不溶化するネガ型とに分類される。

【0006】これらのうち、ポジ型は、一般に現像液の適性範囲が狭く、また耐ドライエッチング性が弱いという欠点を有している。これに対し、ネガ型レジストは、これらの点において、ポジ型よりは優れているものが多い。従来、開発されているネガ型レジストにはCMS（クロロメチル化ポリスチレン）、PGMA（ポリグリシジルメタクリレート）等がある。このレジストは、側鎖にエポキシ基の様な重合官能基を有するというものである。

【0007】また、最近、酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の三成分からなる化学増幅型のネガ型のレジストが開発された。このレジストは電離放射線の照射により酸発生剤から例えばハロゲン酸のような酸が発生し、それが架橋反応の酸触媒として作用するため、高感度、高解像度が得られることが知られている。また、ノボラック樹脂が主成分なのでドライエッチング耐性にも優れている。

【0008】また、基板上にレジストの薄膜を形成する方法は、レジストを基板の中央部に滴下し、所定の回転速度でウェハを回転し基板上に薄膜を形成するスピンコーティングによってなされてきたが、近年、再び注目をあびてきた薄膜形成方法であるラングミュア・プロジェクト法（以下LB法と称す）がレジストの塗布に使用されるようになってきている。

【0009】LB法は、

- (1) 分子オーダーの有機超薄膜が得られる。
- (2) 分子配向及び分子配列の制御が可能であること。
- (3) 容易に異なる分子を交互に並べたヘテロ膜が可能であること。
- (4) 常温、常圧で成膜できること。

などの特徴を有している。

【0010】この様な利点から ω -トリコセン酸、 α -オクタデシルアクリル酸等のラングミュア・プロジェクト膜（以下LB膜と称す）によるネガ型レジストの評価が活発になされてきた。例えば、 ω -トリコセン酸のLB膜の解像度は $0.06\mu\text{m}$ 、感度は $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ である（A. Barraud et al, Thin Solid Films, 68, p91 (1980)）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂の三成分からなる化学増幅型のネガ型レジストは、電離放射線の照射により酸発生剤からハロゲン酸のような酸が発生し、その酸が架橋反応の触媒として作用するため、高感度で知られている。しかしながら、その解像度は、将来256メガビット、1ギガビットのDRAMを製造するためにはまだまだ満足の行くものではなかった。

【0012】またスピンコーティングでは、厳密に一律な厚さのレジスト膜を得ることが難しく、パターンの線幅の面内でのばらつきが問題となっている。

【0013】これまで数多くのLB膜レジストが研究されてきたが、重合官能基は二重結合のようなものに限られていたので感度及びドライエッチング耐性の不足の問題から実用性には乏しかった。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した、従来のレジストが有する問題点に鑑みてなされたものであり、高感度、高解像度のネガ型レジストを提供することを目的とする。本発明者らは、超微細リソグラフィを可能とするレジストを得べく研究した結果、化学増幅型レジストに含まれる酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の各部位を有する3種類の両親媒性化合物からなるLB膜を構築し、従来よりも高感度、高解像度、ドライエッチング耐性に優れたネガ型レジストを製造できることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成させたものである。

【0015】従来の三成分系の化学増幅型のネガ型レジストの塗膜はスピンコーティングでなされていたため、その分子配列は、ランダムであった。つまり、酸発生剤、架橋剤及びノボラック樹脂の分子配列や分子相互の距離を制御することは難しく、そのため反応効率は低かった。しかしながら、このレジストをLB膜中に組み込めば、その分子配列を制御することが可能である。つまり、同一平面内に酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂が存在するので、架橋化反応の効率が高く、また、分子オーダーで均一な膜が得られるので面内での寸法ばらつきも少なくなり、超高感度、超高解像度のレジストを得ることができる。また、主成分がノボラック樹脂であるのでドライエッチング耐性にも優れている。

【0016】以下、本発明のネガ型レジストについて図面を参照して説明する。酸発生剤、架橋剤およびノボラック樹脂からなる試料をクロロホルムなどの有機溶媒に溶かし、水温 0°C ないし 50°C の純水あるいはカルシウム、カドミウム、バリウム等の金属イオンを含む下層水上に展開し、図1に示されるような酸発生剤、架橋剤、ノボラック樹脂の三成分から成る単分子膜を表面圧 $5\text{mN}/\text{m}$ ないし $50\text{mN}/\text{m}$ で形成される。

【0017】単分子膜はオルトジアゾナフトキノン等の酸発生剤の両親媒性化合物2、メラミン等の架橋剤の両親媒性化合物2、ノボラック樹脂等の両親媒性化合物3から構成されており、隔壁4によって区画した水面上に形成される。これらの各両親媒性化合物は炭素数6ないし30個の飽和あるいは不飽和炭化水素である疎水基5を有するとともに、スルホン酸、アルコール、エステル、カルボン酸、アミン、アンモニウム等の親水基を有する機能部位6から構成されており、レジスト中の各成分の混合割合は、酸発生剤のモル比は1%ないし10%、架橋剤は10%ないし50%である。

【0018】レジストを金属クロムの膜等を形成した基板上に図2に示されるような垂直浸漬法あるいは図3に

示するような水平付着法によって累積膜(LB膜)を作製する。

【0019】垂直浸漬法について説明すると、図2(A)ないし(C)に示す方法は、疎水基5と親水基6からなる単分子膜を形成した下層水8の表面にピストン圧を付加した状態でステアリン酸鉄等で疎水化処理した基板7を液面に垂直に浸漬し、単分子膜が、疎水基5の面を基板に向けて移し取られる。また引き上げ時には膜は移し取られない。このように下降時のみに形成される膜をX膜という。図2(D)ないし(F)に示するような浸漬時、引き上げ時の両行程で膜が移し取られる膜をY膜という。また図2(G)ないし(I)に示すように浸漬時には膜が移し取られず、引き上げ時のみに移し取られた膜をZ膜という。

【0020】また、水平付着方法について説明すると、第1隔壁9によって区画した水面上に形成した単分子膜にピストン圧を加えて、単分子膜に基板7を水平に接触して疎水基5を基板面に付着(J)させた後に、基板の第1隔壁と接触する部分とは反対の部分に第2隔壁10を移動して基板を引き上げる(K)。次いで、(J)ないし(L)の操作を繰り返して所定の膜厚の累積膜を形成する(M)方法である。

【0021】以上のような累積方法によって、厚さ0.1μmないし2.0μm程度のレジスト膜を設けた後に、レジストの加熱乾燥処理を行う。

【0022】レジストの加熱乾燥処理は、80℃ないし150℃で20分ないし60分間行うが、処理温度および処理時間は使用材料によって適宜選択することができる。図4は、電離放射線の照射によって酸が発生して架橋反応が起こる様子を示したものであるが、電離放射線11の照射により酸発生剤12から酸が生じ、この酸が酸触媒として作用し、あらかじめ混合しておいた架橋剤13とノボラック樹脂14が架橋反応する。照射部分と未照射部分で現像液に対する溶解度の差が生じるので、露光した基板をクロロホルム、アセトン、エタノール等の有機現像液で処理すると、未照射部分を選択的に溶解することが可能となり、様々なパターンを形成することができる。

【0023】

【作用】本発明では、化学増幅ネガ型レジストをLB法により成膜しているため、高精度のパターン描画が可能であり、ドライエッチング耐性にも優れており、また均一な膜が得られるので、最近のLSI、超LSIの高集積化に伴って、ますます高まる高感度、高解像度、ドライエッチング耐性に関する要求に十分に答える特性の優れたレジストが得られる。

【0024】

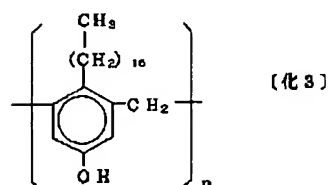
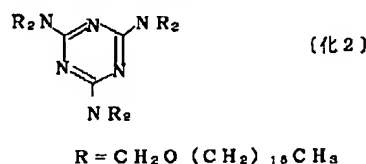
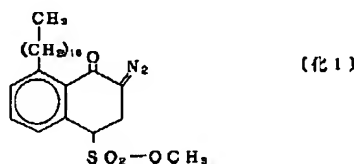
【実施例】以下に本発明の実施例を示して更に詳細に説明する。

実施例1

酸発生剤として〔化1〕で示すナフトキノンジアジド誘導体の両親媒性化合物を使用し、また〔化2〕で示すメラミンの両親媒性化合物を架橋剤とし、〔化3〕で示すノボラック樹脂の両親媒性化合物を使用した。

【0025】

〔化1〕



【0026】これらの化合物をクロロホルムにそれぞれ1:10:10のモル比(モノマーユニット当り)で混合しレジスト溶液を得た。このレジスト溶液を水面上に展開し、表面圧30mN/mで単分子膜を形成させた。得られた単分子膜を垂直浸漬法により、クロム基板上にY膜で200層累積した。

【0027】得られたレジスト膜を120℃で30分間プリバークした。次にこのレジスト膜にビーム径0.25μm、エネルギー10keVの電子線を照射した。露光量を変化させて照射を行った後、これをクロロホルムに2分間浸して現像し、更にエタノールでリンスすることにより照射部分を不溶化させた。感度は、1μmC/cm²、解像度は、0.05μmの線幅のパターンが形成できた。

【0028】比較例1

本発明のレジストの製造に使用する、酸発生剤およびノボラック樹脂の両親媒性化合物では置換基として炭素原子数が6個ないし30個のアルキル基を有しているため、粘性が大きく従来のスピコートによって均一な厚さの膜を形成することが困難であるため、代表的な化学増幅型レジストであるシプレ社のSAL-601をスピコートによって作製し、実施例と同様に露光および現像を行ったところ、レジストの感度は10μmC/cm²であり、解像度は、0.2μmであった。

【0029】比較例2

実施例と同様の方法によってω-トリコセン酸からなる

LB膜のレジストを形成し、現像したところ解像度は
0.06 μm であり、感度は50 $\mu\text{mC}/\text{cm}^2$ であっ
た。

【0030】

【発明の効果】本発明のLB法によって形成した化学増

幅型レジスト膜は、化学増幅型レジストを構成する各成
分を分子オーダーで制御した薄膜であるので、高感度、
高解像度、高ドライエッチング耐性を有するレジストが
得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022		7124-2H		
		7818-2H		
H 0 1 L 21/027				